

(51) Int.Cl.⁴

A 0 1 N 57/20

識別記号

庁内整理番号

F I

G 9159-4H

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平4-505681
 (86) (22) 出願日 平成4年(1992)1月15日
 (85) 翻訳文提出日 平成5年(1993)7月23日
 (86) 国際出願番号 PCT/US92/00274
 (87) 国際公開番号 WO92/12637
 (87) 国際公開日 平成4年(1992)8月6日
 (31) 優先権主張番号 645, 365
 (32) 優先日 1991年1月24日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 804, 592
 (32) 優先日 1991年12月13日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 モンサント・カンパニー
 アメリカ合衆国、ミズーリ・63167、セント・ルイス、ノース・リンドバーグ・ブウルバード・800
 (72) 発明者 ブリル、アーハード・ジヨン
 アメリカ合衆国、ミズーリ・63122、カークウッド、ロケット・レイン・1215
 (72) 発明者 リチャードソン、ロナルド・オーエン
 アメリカ合衆国、ミズーリ・63011、エリスビル、フィールド・アベニュー・1231
 (74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良されたグリホセート処方物

(57) 【要約】

本発明は、雑草を枯死又は制御する場合に用いるためのN-ホスホノメチルグリシンを含有する農業上許容可能な組成物、雑草の枯死又は制御方法、及びこれらの組成物の製造方法に関する。組成物はドライ且つ水溶性であって、N-ホスホノメチルグリシン、酸受容体及び任意に固体又は液体界面活性剤を含有する。

1. 除草剤の有効量の實質的に反応のN-ホスホノメチルグリシン及び感受容体を含むする實質的にドライな、水溶性またはドライな、水分散性の農薬上許可能な組成物。
2. 約0.2〜約15.0重量%の量で固体又は液体界面活性剤をさらに含有する請求項1記載の組成物。
3. 上記ドライ組成物が水溶性又は水分散性粉末、水溶性又は水分散性顆粒、水溶性又は水分散性液剤あるいは水溶性又は水分散性塊である請求項2記載の組成物。
4. 上記ドライ組成物中の水の量が全組成物の約0.01〜約10.0重量%の範囲である請求項1記載の組成物。
5. 上記ドライ組成物中の水の量が全組成物の約0.2〜約2.0重量%の範囲であって、上記組成物が顆粒形態である請求項4記載の組成物。
6. 上記感受容体がアンモニウム及びアルカリ金属硫酸塩、重炭酸塩、酢酸塩、メタホウ酸塩、クエン酸塩、燐酸塩、シュウ酸塩、リン酸塩、プロピオン酸塩、ピロリン酸塩、メタケイ酸塩、オルトケイ酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、テトラホウ酸塩、

キシ酢酸)、ジカンパ、(3,6-ジクロロ-4-アニス酸)、ピクロラム(4-アミノ-3,6,6-トリクロロピリジン-8-カルボン酸)、MCPA(4-クロロ-4-トリクロキシ酢酸)、ピアラファス(DL-ホモアラニン-4-イソメチルホスフィネート)、イマザクイン、(2-[4,5-ジヒドロ-4-メチル-4-(1-メチルエチル)-5-オキソ-1H-イミダゾール-2-イル]-3-キノリンカルボン酸)、グラボン(2,2-ジクロロプロピオン酸)、ジクロールプロップ2-(2,4-ジクロロフェノキシ)プロピオン酸、MCPB(4-(4-クロロ-4-トリクロキシ)酢酸、アシフルオルフェン(5-(2-クロロ-4-(トリフルオロメチル)フェノキシ)-2-ニトロベンゾエート)、クロラムベン(3-アミノ-2,5-ジクロロ安息香酸)、エンドタール(7-オキサビシクロ(2,2,1)ヘプタン-2,3-ジカルボン酸)、2,4,5-T(2,4,5-トリクロロ酢酸)、2,3,6-TBA(2,3,6-トリクロロ安息香酸)、グルホシネート-アンモニウム(3-アミノ-3-カルボキシプロピル)-メチルホスフィネート)、イマザビル(2-[4,5-ジヒドロ-4-メチル-4-(1-メチルエチル)-5-オキ

ソ-1H-イミダゾール-2-イル]-3-ピリジンカルボン酸)、及びその混合物からなる群から選択される請求項1記載の組成物。

7. さらに補除草剤を含有する請求項1記載の組成物。
8. さらに分散剤又は腐食防止剤を含有する請求項1又は7記載の組成物。
9. さらに増粘剤を含有する請求項1又は7記載の組成物。
10. さらにカルシウムイオン封鎖剤及び/又は消泡剤を含有する請求項1又は7記載の組成物。
11. さらに農薬上許可能なアンモニウム塩又は他の共薬剤を含有する請求項1又は7記載の組成物。
12. さらに急速乾燥添加剤を含有する請求項1又は7記載の組成物。
13. さらに湿潤剤を含有する請求項1又は7記載の組成物。
14. さらに染料又は顔料を含有する請求項1又は7記載の組成物。
15. 上記補除草剤が水溶性塩を形成する請求項8又は7記載の組成物。
16. 上記補除草剤が、2,4-D(2,4-ジクロロフェノ

ソ-1H-イミダゾール-2-イル]-3-ピリジンカルボン酸)、及びその混合物からなる群から選択される請求項7記載の組成物。

17. 上記補除草剤が本質的に水不溶性である請求項7記載の組成物。
18. 上記水不溶性補除草剤が薬種粉末として上記水分散性組成物中に存在する請求項17記載の組成物。
19. 上記水不溶性補除草剤が水分散性顆粒として上記組成物中に存在する液体又は固体であって、フラクロール(2-クロロ-2',6'-ジエチル-N-メトキシメチルアセトアニリド)、アトラジン(2-クロロ-4-エチルアミノ)-6-(イソプロピルアミノ)-8-トリアジン、シマジン(6-クロロ-N,N'-ジエチル-1,3,6-トリアジン-2,4-ジアミン)、アセトクロール(2-クロロ-2'-エチル-6'-メチル-N-エトキシメチルアセトアニリド)、メトラクロール(2-クロロ-6'-エチル-N-(2-メトキシ-1-メチルエチル)アセト-オートルイジド)、ホメサフェン(5-[2-クロロ-4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]-N-(メチルスルホニル)-2-ニトロベンザミド)、

オキシフルオルフェン（2-クロロ-1-（3-エトキシ-4-ニトロフェノキシ）-4-（トリフルオロメチル）ベンゼン）、フェノキサプロップ-エチルエチル 2、〔4-（6-クロロ-2-ベンゾキサゾリルオキシ）フェノキシ〕プロパノエート）、ツウロン（N'-（8、4-ジクロロフェニル）-N、N-ジメチルウレア）、メトスルフロン-メチル（メチル 2-〔〔〔〔4-メトキシ-8-メチル-1、3、5-トリアジン-2-イル）アミノ〕カルボニル〕アミノ〕スルホニル〕安息香酸塩）、クロリムロン-エチル エチル 2-〔〔4-クロロ-6-メトキシピリミジン-2-イル）アミノ〕カルボニル〕アミノ〕スルホニル〕安息香酸塩）、リメロン 3-（3、4-ジクロロフェニル）-1-メトキシ-1-メチルウレア）、スルホメツロン-メチル（2-〔3-（4、6-ジメチル-ピリミジン-2-イル）ウレイドスルホニル〕安息香酸）、クロルスルフロン（1-（2-クロロフェニルスルホニル）-3-（4-メトキシ-6-メチル-1、3、5-トリアジン-2-イル）ウレア）、及びその混合物から選択される請求項17記載の組成物。

20、水溶性塩としての上記除草剤が請求項1記載の上記

記載の組成物。

25、N-ホスホノメチルグリシンが、アンモニウム、イソプロピルアミン、トリメチルスルホニウム、イミノウレア、カリウム、ナトリウム塩、又その混合物からなる群から選択される水溶性塩の形態である請求項1記載の組成物。

26、請求項25記載の上記組成物を含有し、さらに硫酸アンモニウム、硫酸カリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、ウレア、その混合物等を含有するドライ水溶性組成物。

27、各成分 N-ホスホノメチルグリシン、酸受容体、任意に固体又は液体界面活性剤を混合し、その後上記混合物成分を配合して上記組成物を生成するか、又は上記組成物を圧縮又は錠剤化して顆粒を生成することからなるドライな水溶性の農業上許容可能な組成物の製造方法。

28、枯死又は制御すべき植物又は雑草の場所に除草剤の有効量のグリセートを適用することによる請求項1記載の組成物を用いた雑草の枯死又は制御方法。

29、除草剤が上記N-ホスホノメチルグリシン、上記酸受容体及び任意に上記固体又は液体界面活性剤と混合される請求項28記載の方法。

組成物と配合される請求項1記載の組成物。

21、上記界面活性剤が非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、又はその混合物を包含する請求項1記載の組成物。

22、上記非イオン性界面活性剤がポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、アルキルフェノールポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、又はその混合物である請求項21記載の組成物。

23、上記陰イオン性界面活性剤がナトリウムラウリル硫酸塩、ナトリウムアルファーオレフィンスルホン酸塩、カリウムアルファーオレフィンスルホン酸塩、ナトリウムアルカンスルホン酸塩、カリウムアルカンスルホン酸塩、アンモニウムアルカンスルホン酸塩、イソプロピルアンモニウムアルカンスルホン酸塩、ナトリウムアルキル又はジアルキルタフタレンスルホン酸塩、あるいはその混合物である請求項21記載の組成物。

24、上記陽イオン性界面活性剤が、エトキシル化脂肪アミン、アミノオキシド、例えばラウリルジメチルアミノオキシド、N、N-ビスヒドロキシエチルココアミノオキシド、プロポキシル化第4アンモニウム化合物、又はその混合物である請求項21

30、さらに上記組成物を錠剤、塊、粉末又は顆粒あるいはその混合物の形態で水と混合し、枯死又は制御すべき植物又は雑草の場所に除草剤の有効量のグリセートを適用することからなる請求項29の雑草の枯死又は制御方法。

31、請求項1記載の組成物を有する錠剤、塊、粉末又は顆粒。

32、水溶性であり、長さ約2インチ（5、08センチメートル）×幅約1/2インチ（1、27センチメートル）×厚さ約1/2インチ（1、27センチメートル）である請求項31記載の錠剤。

明細書

改良されたグリホセートの処方

産業上の利用分野

本発明は、N-ホスホノメチルグリシン又はその塩を含有する實質的にドライな農業上許容可能な組成物、雑草の枯死又は制御に關してのこのような組成物の使用、及びこのような組成物の製造方法に關する。

グリホセート(N-ホスホノメチルグリシン)は有効な除草剤として当業界で十分公知である。有機酸であるグリホスフェートは、水に少しだけ溶解する。グリホセートは一般に商業的に処方され、水溶性塩として、特にイソプロピルアミン塩(IPA塩)として用いられる。

グリホセートの種々の処方、グリホセートの塩、グリホセートの塩の製造方法及びその使用法は、米国特許第3,799,758号及び第4,405,531号(それぞれ1974年3月26日及び1989年9月20日にJohn B. Franzに対して発行)に開示されている。グリホセートの塩を開示する他の米国特許としては、米国特許第4,316,765号(1982年2月16日にGeorge

乳化剤又は分散剤、及び水との接触時に泡起又は膨潤可能な自己崩壊剤を含有する殺虫剤組成物を開示する。本組成物は、起泡性殺虫剤剤形の形態が便利であると開示されている。

1982年10月6日に公開された英国特許出願第2,095,556 A号は、殺虫剤ホルムアルデヒドを生成するプロ殺生剤、二酸化炭素を発生するための泡起カップル、及び任意に界面活性剤を含有する錯ましくない殺虫剤の存在を制御するための組成物を開示する。

Kirby Pharmaceutical Limitedに譲渡され、1978年8月30日に公開された英国特許明細書第1,505,738号は、化学化合物、アルカリ金属重炭酸塩、アルカリ金属炭酸塩及び固体の水溶性脂肪族カルボン酸又はその酸塩を含む粉末を直接圧縮方法により錠剤形態に直接加圧することを包含する起泡錠剤形態で混合された水溶性化学組成物の製造方法を開示する。

SOGEMARICに譲渡され、1978年7月5日に公開された英国特許明細書第1,516,682号は、固体形態で、即ちそれが固体である場合には活性物質単独で、あるいはそれが液体である場合には固体の不溶性支持体上に含浸させた1つ

B. Largeに対して発行)、米国特許第4,507,250号(1985年3月26日にIsrahak Bakelに対して発行)、米国特許第4,397,676号(1983年8月9日にIsrahak Bakelに対して発行)、米国特許第4,481,026号(1984年11月6日にMichael P. Pribylに対して発行)、米国特許第4,140,513号(1979年2月20日にBrhard J. Prillに対して発行)が挙げられる。

Alkaloida Vegyeszetに譲渡されたハンガリー特許出願第431/88号は、水溶性植物成長制御剤として活性剤N-ホスホノメチルグリシン及びその誘導体を酸塩塩及び炭酸水素塩と、並びに通常の植物保護剤添加剤と混合することを開示する。十分な開始水を添加して、これらの化合物間の複分解反応の程度を管理する。得られた団体をコロイド化学的手段で泡、クリーム、ペースト及び粉末、顆粒又は圧縮塊として包装される湿潤感熱粉末に交換する。

Wellcome Foundation Limitedに譲渡され、1984年12月12日に公開された欧州特許出願第0,127,773 A1号は、殺虫剤、殺虫剤のための

又はそれ以上の活性植物薬生物質(除草剤、成長調節剤、殺虫剤、殺力剤)を湿潤性粉末の製造に一般的に用いられる種類の添加剤、湿潤剤、分散剤と、そしてその明細書に記載の非親水性充填剤及び溶解剤と混合される混合物を開示する。混合物を均質化し、次に50~1000 kg/cm²の範囲の圧力下で、好ましくは100~600 kg/cm²の範囲の圧力下で必要な形状の錠剤又はペレットに圧縮する。

デュポン(DuPont)PCT/US89/0272は、約100℃で溶解し、約5%以下の水溶解度を有する本質的に約20~75%の殺虫剤から成る錠剤、並びに本質的に二塩基性又は三塩基性有機カルボン酸、アンモニウム又はアルカリ炭酸塩又は重炭酸塩、分散剤、PVP及び陰イオン又は非イオン性界面活性剤から成り、それにより水中の殺虫剤の分散が50メッシュスクリーンを通過するのに十分に微細になる送出系を開示する。

チバガイギー(Ciba Geigy)AU-A-59042/80は、水中で崩壊して噴霧可能な懸濁液を生じ、本質的に水不溶性活性成分、界面活性剤、充填剤及び結合剤、流動調節剤及び崩壊剤から成る起泡性錠剤形態の殺虫剤組成物

分微細物であって、炭酸カリウム及び／又は炭酸水素カリウム、
固体水溶性酸性物質及び水を結合し得る難溶于水不溶性物質から
成る起泡性顆粒の形態で調製剤を含有する濃縮物を開示する。

デュポン (Du Pont) EPO特許出願第0, 360, 441号は、水溶性顆粒及び水分散性顆粒組成物を開示しており、
それによりグリホセートが炭酸カリウムとともに粒状基質
として開示される。

チバガイギー (Ciba Geigy) U-A-
25886/88は、スルホニルウレア、分散剤及び潤滑剤を
含有し、さらに固体水溶性酸性物質、アルカリ／アルカリ土類
金属／炭酸水素塩、界面活性剤又は任意に充填剤又は
結合剤を含有する起泡性粒状殺虫殺菌剤を開示する。

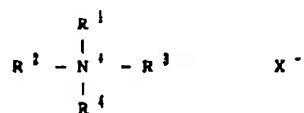
Rhone-Poulencの英国特許明細書第2, 104, 780 A号は、
殺草剤又は植物成長調節剤、アルカリ炭酸塩／重炭酸塩、
殺草剤添加物からの不純物及び界面活性剤又は
滑剤の水溶性顆粒であるといわれる起泡性殺草剤顆粒を開示
する。

EPO特許出願公開第0, 204, 146号は、(a) 2-
(4-クロロ-2-フルオロ-5-プロパルゲルオキシフェニ

ホスホノメチル-N-カルボキシメチル化合物と窒素で固体で
ある界面活性剤との均質混合物を含有する固体の、実質的に非
吸着性の植物活性組成物を開示する。

欧州特許出願公開第0, 256, 608号は、(a) 環形脂
の植物活性N-ホスホノメチル-N-カルボキシメチル化合物
を液体アミンと反応させて上記N-ホスホノメチル-N-カル
ボキシメチル化合物のアミン塩を生成し、(b) 上記N-ホス
ホノメチル-N-カルボキシメチル化合物の上記アミン塩を溶
液界面活性剤（周囲温度で固体である）と混合して、(c) 上
記混合物を界面活性剤の融点以下に冷却して、上記界面活性剤
及びそのマトリックス中に介在分散したN-ホスホノメチル-
N-カルボキシメチル化合物の上記アミン塩を含有する周囲温
度で固体である組成物を生成することからなる固体植物活性組
成物の製造方法を開示する。

国際特許第WO 87/04585号は、グリホセートのナ
トリウム塩及び次式：



ル)-5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-
トリアゾロ(1, 2-c)ピリダジン-1, 3, -2H-ジオ
ン(1)を(b)グリホセート(1)グリフォシネート(11)
ピアラホス(111)及び／又はパラクアト(1, 1'-ジメ
チル-4, 4'-ビピリジニウムイオン)(1v)又はそれら
の塩及び不活性キャリアー又は着剤剤とともに含有する除草剤
組成物を開示する。

EPO特許出願公開第0, 255, 760号は、農薬化学物
質、陰イオン性界面活性剤及び任意に1つ又はそれ以上の添加
剤の混合物を濃縮液又は水性スラリーの形態で乾燥塔の上部
に導入することにより調製される粒状形態組成物を開示する。

日本国特許出願公開第J 62175407号及び第J
62175408号は、固体キャリアー、添加剤及び除草剤成
分を含有し、48~150メッシュの粒子サイズを有する除草
剤を開示する。開示除草剤成分は、(3-アミノ-3-カルボ
キシ)プロピル-1)メチル-N-ホスホノメチルグリシン、
(2-アミノ-4-メチルホスフィノ-ブチル)アラニ
ルアラニン及びその塩である。

欧州特許出願公開第0, 206, 537号は、植物活性N-

(式中、 R^1 及び R^2 は独立してメチル又はエチルであり、
 R^3 はメチル、エチル、ベンジル又は $C_{10} \sim C_{11}$ アルキルであ
り、 R^4 は $C_{10} \sim C_{11}$ アルキルであり、Xはクロロ又はプロモ
である)を有する界面活性剤を含有する除草性水溶性ドライ粒
子グリホセート処方物を開示する。

日本国特許公開145, 205-88号は水溶性グリホセ-
ート塩、硫酸アンモニウム及び第四アンモニウム塩を含有する水
性濃縮除草剤処方物を開示する。

PCT/WO8704712は、固体アルカリ金属塩基を促
持しながら25%までの水を含有するN-ホスホノメチルグリ
シンに添加することからなるN-ホスホノメチルグリシンの粒
状アルカリ金属塩の製造方法を開示する。

1986年11月付けの研究報告書は、発行物27161で、
N-ホスホノメチルグリシン、非イオン性界面活性剤、ケイ素
土、無機塩（硫酸アンモニウム）及び清化剤を含有する除草の
剤剤に有効な組成物粉末処方物を開示する。

Chemical Abstracts 103:

191395k (1985) グリホセートの調製。

Davydov, A. M.; Vuchtonova, T. N. ;

Basunova, G. G. (USSR), Zashch. Rast. (Moscow) 1985, (9), 40-1 (Russ) は、36%水性溶液U(1) [96638-41-4] 及び50%懸濁性粉末 Fosulen (11) (これはグリホセートのソビエトの商標である) を開示する。

本発明の要約

本発明は、實質的に未反応のN-ホスホノメチルグリシン、農受容体及び任意に固体及び/又は液体界面活性剤を含有する實質的にドライな、水溶性または水分散性の農薬上許容可能な組成物を包含する。任意の液体界面活性剤は、存在する場合は好ましくは約0.2~約15.0重量%、さらに好ましくは0.2~1.0重量%であるが、他の処方成分によってはさらに多量の任意の液体界面活性剤を用いてもよい。

農薬上許容可能なという用語は、自家所有者、及びアパート領域、並びに使用すると便利な工業、住宅及びその他の隣接の領域における本発明の組成物の使用を含む。

本発明の組成物はさらに、硫酸アンモニウム、アルカリ金属硫酸塩、例えば硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、アルカリ金属塩化物、例えば塩化カリウム、ウレア、その混合物等を任意に

含有する。組成物は任意に、相乗剤、急速燃焼添加剤、湿潤剤、補除草剤、染料、顔料、腐食防止剤、増粘剤、分散剤、カルシウムイオン封鎖剤、その混合物等を含有する。

本発明の組成物の製造方法においては、實質的にドライな水溶性の農薬上許容可能な組成物は、實質的に未反応のN-ホスホメチルグリシン及び農受容体、並びに任意に固体又は液体界面活性剤を、任意に硫酸硫酸アンモニウムと一緒に混合し、その後配合し、例えばこれら説明した成分及び任意の成分を湿式押出することにより錠剤化し、圧縮し、塊化し、又は顆粒化し、本発明の組成物を生成する。

本発明の目的

本発明の目的は、自家所有者及び住居市場を念めた使用のためのドライ水溶性農薬上許容可能なグリホセート組成物を提供することである。

本発明の目的は、任意に界面活性剤を含有するドライ水溶性粉末又は粒状農薬上許容可能な組成物の製造方法を提供することである。

本発明の別の目的は、實質的にドライな水溶性農薬上許容可能な組成物を用いて雑草を枯死及び制御するために用いる除草

方法を提供することである。

さらに本発明の目的は、低コストで製造でき、除草活性成分(N-ホスホノメチルグリシン、農受容体、任意の界面活性剤)の含量を増大した、貯蔵安定性組成物を生成するために相溶的方法で種々の補除草剤と混合し得る、そして所望により可溶性又はリサイクル可能な又は使い捨ての容器に包装でき、使用が容易である實質的にドライな水溶性農薬上許容可能な組成物を提供することである。

これらの及び他の目的は、後述でさらに詳細に説明する本発明において達成される。

本発明の詳細な説明

本発明は、N-ホスホノメチルグリシン、農受容体及び任意に固体又は液体界面活性剤を含有する實質的にドライな、水溶性(好ましくは粉末又は顆粒の)農薬上許容可能な組成物を包含する。

實質的にドライな物質として、例えば粉末として調製する場合、粉末は一般的には約50メッシュ未満であって、約0.01重量%~約10.0重量%、好ましくは約2重量%未満であるがしかし0.2重量%以上の水を含有し、選択される

処方成分によりそれより多くても少なくともよい。

所望により、湿潤剤、腐食防止剤、増粘剤、分散剤、カルシウムイオン封鎖剤、相乗剤、急速燃焼添加剤、湿潤剤、補除草剤、染料又は顔料を別々に又は組合的に組成物に混合物してもよい。

所望により、水溶性塩を生成するある種の補除草剤を用いてもよい。このような補除草剤は、2,4-D(2,4-ジクロロフェノキシ酢酸)、ジカンバ(3,6-ジクロロ-0-アニス酸)、ピクロラム(4-アミノ-3,5,8-トリクロロピリジン-2-カルボン酸)、MCPA(4-クロロ-0-トリロキシ酢酸)、グラボン(2,2-ジクロロプロピオン酸)、ジクロールプロップ2-(2,4-ジクロロフェノキシ)プロピオン酸)、MCPB(4-[(4-クロロ-0-トリル)オキシ]酢酸)、アシフルオルフェン(5-[2-クロロ-4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]-2-ニロトベンゾエート)、クロラムベン(3-アミノ-2,5-ジクロロ安息香酸)、エンドタール(7-オキサビシクロ(2,2,1)-ヘプタン-2,3-ジカルボン酸)、メコプロップ([2-(2-メチル-4-クロロフェノキシ)プロピオン酸])、2,4,

5-T (2, 4, 5-トリクロロ酢酸)、2, 3, 6-TBA (2, 3, 5-トリクロロ安息香酸)、グルホシネート-アンモニウム (3-アミノ-3-カルボキシプロピル)-メチルホスフィネート、イマザビル (2-[4, 5-ジヒドロ-4-メチル-4-(1-メチルエチル)-5-オキソ-1H-イミダゾール-2-イル]-5-エチル-3-ピリジンカルボン酸)、イマザクイン (2-[4, 5-ジヒドロ-4-メチル-4-(1-メチルエチル)-5-オキソ-1H-イミダゾール-2-イル]-3-キノリンカルボン酸)、ピアラファス (D-ホモアラニン-4-イル-メチル-ホスフィネート)、及びその混合物等からなる群から選択し得る。

さらに所望により、グリホセート及び酸受容体 (任意の界面活性剤) 組成物中に含まれる酸形態の代わりに補除草剤を組成物に配合し得る。

本発明の組成物中に固体水不溶性補除草剤を用いるのが好ましい。その態様においては、補除草剤は酸形態として組成物中に存在する：スルホニルウレア、例えばスルホメツロン-メチル (2-[3-(4, 6-ジメチルピリミジン-2-イル)ウレイドスルホニル]安息香酸)、及びクロルスルフロ (1

-(2-クロロフェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)ウレア)、ジウロン (N'-(3, 4-ジクロロフェニル)-N, N-ジメチルウレア)、シマジン (2-クロロ-4, 6-ビス(エチルアミノ)-5-トリアジン)、メトスルフロ-メチル (メチル 2-[[[[4-メトキシ-4-メチル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)アミノ]-カルボニル]-アミノ]スルホニル]安息香酸塩)、クロリムロン-エチル (エチル 2-[[[[4-クロロ-6-メトキシピリミジン-2-イル)アミノ]-カルボニル]-アミノ]スルホニル]安息香酸塩)、リメロン (N-(3, 4-ジクロロフェニル)-N-メトキシ-N-メチルウレア)、アトラジン (2-クロロ-4-エチルアミノ)-6-(イソプロピルアミノ)-5-トリアジン)、及びその混合物等。それは分剤を含むのが望ましい。

例えば、水不溶性補除草剤は、水分散性顆粒として上記組成物中に液体又は固体で存在してもよい：アラクロール (2-クロロ-2', 6'-ジエチル-N-メトキシメチルアセタニリド、アセトロール (2-クロロ-2'-エチル-6'-メチル-N-エトキシメチルアセタニリド)、アトラジン (2

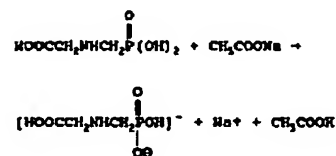
-クロロ-4-(エチルアミノ)-6-(イソプロピルアミノ)-5-トリアジン、メトラクロール (2-クロロ-6'-エチル-N-(2-メトキシ-1-メチルエチル)アセト-オートルイジド)、ホメサフェン (5-[2-クロロ-4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]-N-(メチル-スルホニル)-2-ニトロベンザミド)、オキシフルオルフェン (2-クロロ-1-(3-エトキシ-4-ニトロフェノキシ)-4-(トリフルオロメチル)ベンゼン)、フェノキサプロップ-エチルエチル 2-[4-(6-クロロ-2-ベンゾキサゾリルオキシ)フェノキシ]プロピオネート)、ジウロン N'-(3, 4-ジクロロフェニル)-N, N-ジメチルウレア、メトスルフロ-メチル、シマジン 6-クロロ-N, N'-ジエチル-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジアミン、クロリムロン-エチル、リメロン、クロルスルフロ、スルホメツロン-エチル及びその混合物等。

好適な酸受容体は、例えばアンモニウム及びアルカリ金属炭酸塩、重炭酸塩、メタホウ酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、シュウ酸塩、リン酸塩、プロピオン酸塩、ピロリン酸塩、メタケイ酸塩、オルトケイ酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、テトラホ

ウ酸塩、一酸リン酸塩、トリポリリン酸塩、メタリン酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、四ナトリウム EDTA、及びその混合物等からなる群から選択される。

本発明においては、組成物は實質的に未反応のグリホセート (N-ホスホノメチルグリシン)、酸受容体及び任意に固体又は液体界面活性剤を含有する。液体界面活性剤は、十分な少量で存在する場合、又は大量の添加剤、例えば硫酸アンモニウムが存在する場合、又は高表面積キャリアー上に吸着される場合に用い得る。

酸受容体の例として、理論に拘られずに、酢酸ナトリウムを用いると、グリホセート/酢酸ナトリウム混合物を水に溶解すると以下の反応が起る。



グリホセートに関する pKa 値は 2.27、5.58 及び 10.25 である。塩基性塩がグリホセートを可溶化するのに

有用であるためには、2.27より多少大きいpKa値を有する酸の塩でなければならない。さらに、微細懸体、例えばシェウ酸として沈殿する場合を除いて、酸は水溶性である。多数の酸のpKa値及びグリセートを可溶化するためにそれらの塩（即ちナトリウム、カリウム、アンモニウム等）から同じ陽イオンの塩を表1に示す。

表 1

酸	pKa	使用可能な塩の当量*
酢酸	4.75	1
水素酸	9.00	1
カルボン酸	6.36	2
クエン酸	10.25	2
EDTA	3.08, 4.47, 5.40	3
EDTA	3.08, 4.47, 5.40	2
グリコール酸	3.75	1
乳酸	3.83	1
シウ酸	3.08	1
リン酸	1.23, 4.19	1
プロピオン酸	2.12, 7.21, 12.67	2
ピロリン酸	4.87	1
m-ナイ酸	0.85, 1.49, 5.77, 8.22	2
o-ナイ酸	9.7, 12.0	2
コハク酸	9.86, 11.70, 12.00, 12.00	4
安息酸	4.16, 5.61	2
アセト酸	1.81, 6.91	1
チオ酸	3.22, 4.82	2
四水ウ酸	ca 4, ca 9	2

* ナトリウム、カリウム、アンモニウム、アミン等のようなグリセートを可溶化するため。
 ** EDTA及びそのモノ-及びジナトリウム塩は水溶性が非常に低い。酸の2当量だけを用いる。

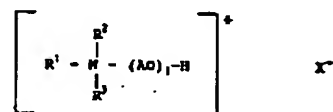
好適な界面活性剤（任意）としては、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤、その混合物等、好ましくはN-ホスホノメチルグリシン又はその塩の陰草剤性を増大するものが挙げられる。

任意の非イオン性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンアルキルフェノール、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、アルキルグリコシド、及びその混合物等が挙げられる。

任意の陽イオン性界面活性剤の例としては、ナトリウム、カリウム及びアミン塩を含めたナトリウムラウリル硫酸塩、ナトリウムモノ-及びジ-アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナトリウムアルファ-オレフィンスルホン酸塩、ナトリウムアルキルベンゼンスルホン酸塩、ナトリウムアルカンスルホン酸塩、並びにその混合物等が挙げられる。

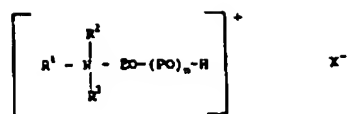
任意の陽イオン性界面活性剤の例としては、エトキシル化脂肪アミン及びそれに対応する第四塩、例えばエトキシル化タローアミン、エトキシル化オレイルアミン、エトキシル化ココアミン及びエトキシル化ソイアミン、及びその混合物等が挙げられる。

任意の陽イオン性界面活性剤の他の例としては、プロホキシル化第四アンモニウム界面活性剤が挙げられる。このような界面活性剤は次式を有する：



（式中、A又は各Aは2又は3個の炭素原子を有するアルキレン基を示し；R¹及びR²は各々独立して1〜5個の炭素原子を有するアルキル基であり；R³は1〜5個の炭素原子を有するアルキル基であるか又は式(AO)_j-Hを有する基であり；j(R³がアルキル基である化合物の場合)又は1+j(R³が式(AO)_j-Hを有する基である化合物の場合)は2〜20の値を有し；X⁻は好適な陰イオンである)。

本発明の好適な組成物は、グリセート陰草剤及び第四アンモニウム化合物を含む。第四アンモニウム化合物は次式で示される構造を有する：



(式中、 $-EO-$ はエチレンオキシド基であり、 $-PO-$ はプロピレンオキシド基であり、 R^1 及び R^2 は各々独立して1～3個の炭素原子を有するアルキル基であり； R^3 は1～3個の炭素原子を有するアルキル基、式 $(EO)_n-H$ を有する基、又は式 $EO-(PO)_n-H$ を有する基であり、 n (R^1 がアルキル基である化合物の場合)又は $n+m$ (R^1 が式 $EO-(PO)_n-H$ を有する基である化合物の場合)は2～20の値を有し； X^- は好適な陰イオンであり、 n 及び m は各々独立して変化する整数である)。

任意の好適な両性界面活性剤の例は、モノナリクス、ミラノール、ベタイン、ロンザイン、及びその混合物等である。

N-ホスホノメチルグリシンの農用上許容可能な好ましい塩としては、アンモニウム、イソプロピルアミン、トリメチルスルホニウム、イミノウレア塩、ナトリウム、カリウム塩、及びその混合物等が挙げられる。

別の態様では、本発明の組成物はさらに、硫酸アンモニウム、

硫酸カリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、ウレア、その混合物等を含む。所望により、組成物は潤滑剤を含むしてもよい。

所望により、組成物はさらに、粘着剤、急速乾燥剤、湿潤剤、捕集剤、助料、肥料、分散剤、腐食防止剤、増粘剤、カルシウムイオン封鎖剤、苦味剤、その混合物等を含む。増粘剤は一般に、ナトリウムリグニンスルフェート、でんぷん、セルロース誘導体、高分子ポリオキシエチレン、ゴム、及びその混合物等からなる群から選択される。

所望により、本発明のドライ水溶性農薬上許容可能な組成物は、粉砕成分、N-ホスホノメチルグリシン、酸受容体及び任意に固体又は液体界面活性剤を、任意に粉砕硫酸アンモニウムと一緒に混合し、その後これらの成分を配合して上記の組成物を生成することからなる方法で調製される。任意に、配合成分を粉砕してもよい。配合操作後、湿式押出を実施し、その後任意の乾燥工程を実施する。

本発明はさらに、薬が存在する場合に調製するのと同様に除草剤の有効成分の本発明の組成物を枯死又は制御すべき植物又は除草の場所に適用することにより除草を枯死又は制御する方法

を含む。本発明の組成物の形態は、例えば湿潤性粉末を、あるいは好ましくは着取水を加えて除草に帯液組成物を噴霧するのに適している。

本発明の組成物の好ましい形状は、長さ約2インチ(5.1 cm)×幅約1/2インチ(1.3 cm)×厚さ約1/2インチ(1.3 cm)であるが、所望によりそれより大きい又は小さいサイズを用いてもよい。好ましい重量は、約1～約36グラムの範囲である。

一般にポンプアップ型又は手動作動型スプレーを用いて、本発明の帯液組成物を除草又は植物に散布する。スプレーは好ましくは約12オンス(340グラム)の透明水で満たし、本発明の組成物を含有する酸剤を加える。酸剤を溶解させ(約1～3分)、次いでさらに水を加える(約12オンス(340グラム))。

以下の実施例で本発明及び本発明の個々の態様のいくつかを説明する。これらの実施例は新規の処方物及び除草剤的使用の説明であって、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例

実施例 1

例えば酸受容体を有し、任意の界面活性剤を用いる水溶性粉末(WSP)処方物を、予め50メッシュ以下にすり潰しておいた成分を配合して調製した。N-ホスホノメチルグリシン/任意の界面活性剤の重量比は2:1であった。それより高い又は低い比を用いてもよい。硫酸塩より5%余分の酸受容体を通常用いる。本実施例の組成物を以下に示す。

ベキアアッサイにトリグリンセート酸を添加した試料の
々の酸受容体の相対的質量変化を測定した。水素原子
(WSP) 地方を測定した。本実験ではWSP 地方の
結果を示す。

表 2

酸受容体 (質量%)	グリホセート ¹ (質量%)	界面活性剤 ² (質量%)	SWS-131 添加剤 (質量%)
リン酸三ナトリウム 25.75	41.43	Wilcoate AG	11.10
リン酸三ナトリウム 21.10	41.43	"	11.10
シュウ酸ナトリウム・H ₂ O 51.11	31.31	"	11.17
硫酸ナトリウム 21.11	31.31	"	11.14
硫酸ナトリウム 21.11	31.31	"	11.14
クエン酸ナトリウム 21.11	31.31	"	11.14
プロピオン酸ナトリウム 21.11	31.31	"	11.14
プロピオン酸ナトリウム 21.11	31.31	"	11.14
四水合ナトリウム 10H ₂ O 41.41	31.31	"	11.14
五水合ナトリウム 5H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
六水合ナトリウム 6H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
七水合ナトリウム 7H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
八水合ナトリウム 8H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
九水合ナトリウム 9H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十水合ナトリウム 10H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十一水合ナトリウム 11H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十二水合ナトリウム 12H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十三水合ナトリウム 13H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十四水合ナトリウム 14H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十五水合ナトリウム 15H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十六水合ナトリウム 16H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十七水合ナトリウム 17H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十八水合ナトリウム 18H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十九水合ナトリウム 19H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
二十水合ナトリウム 20H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14

表 3

酸受容体 (質量%)	グリホセート ¹ (質量%)	界面活性剤 ² (質量%)	SWS-131 添加剤 (質量%)
リン酸三ナトリウム 25.75	41.43	Wilcoate AG	11.10
リン酸三ナトリウム 21.10	41.43	"	11.10
シュウ酸ナトリウム・H ₂ O 51.11	31.31	"	11.17
硫酸ナトリウム 21.11	31.31	"	11.14
クエン酸ナトリウム 21.11	31.31	"	11.14
プロピオン酸ナトリウム 21.11	31.31	"	11.14
プロピオン酸ナトリウム 21.11	31.31	"	11.14
四水合ナトリウム 10H ₂ O 41.41	31.31	"	11.14
五水合ナトリウム 5H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
六水合ナトリウム 6H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
七水合ナトリウム 7H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
八水合ナトリウム 8H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
九水合ナトリウム 9H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十水合ナトリウム 10H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十一水合ナトリウム 11H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十二水合ナトリウム 12H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十三水合ナトリウム 13H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十四水合ナトリウム 14H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十五水合ナトリウム 15H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十六水合ナトリウム 16H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十七水合ナトリウム 17H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十八水合ナトリウム 18H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
十九水合ナトリウム 19H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14
二十水合ナトリウム 20H ₂ O 31.31	31.31	"	11.14

* Wilcoate AG の組成は、
不活性キャリアー上のシリコーン樹脂。

実施例3

実施例2の処方物のバイオアッセイ試験の結果を以下に示す。
ラウンドアップ除草剤を従来技術の比較例として用いた。処方物A対処方物Iの結果を比較すると、硫酸アンモニウム（AS）の有効性が示される。

本明細書で示した調査バイオアッセイ試験のすべてにおいて、約30psi（2.1キロパスカル）で約20ガロン/エーカー（187リットル/ヘクタール）を適用するよう度塗りしたトラックスプレーヤーを用いて、鉢植え雑草型にグリホセートWSP処方物の水性溶液を噴霧した。

実施例3

いくつかの水溶性粉末除草剤処方物の生物学的評価

処方物	処 理	死傷率%
比 較	密着剤除草剤	51.9
A	HCOONa	11.3
B	CH ₃ COONa	11.3
C	Na ₂ CO ₃	11.3
D	Na ₂ SO ₃	11.3
E	Na ₂ PO ₄	11.3
F	CH ₃ CH ₂ COONa	11.3
G	K ₂ PO ₄	11.1
H	Na ₂ B ₄ O ₇	1.1
I	HCOONa (NH ₄) ₂ SO ₄	11.7
J	HCOONa NH ₄ Cl	1.1
K	(COONa) ₂	11.4
O	Na ₄ EDTA	11.4
P	未処理	1

* 処理後4週目の雑草型としてのセイバンセロコシ(Schizanthus)上での4つの割合（1/3、1/1、1/3及び1ポンドのグリホセート/エーカー）の平均。

実施例4

グリホセート活性に及ぼす種々の感受容体の作用を測定するために、Wilcoate界面活性剤を用いずにWSP処方物を調製した。界面活性剤は、バイオアッセイのために噴霧液中中にタンク混合した。以下の実施例5は界面活性剤エトキシ化脂肪アミンを、実施例6はWilcoate AOSを用いた結果を示す。

実施例5

約15〜約18の範囲のエトキシ化度を有するエトキシ化アミン界面活性剤を用いたWSP処方物（感受容体）

処 理**	死傷率(%) *
グリホセートのイソプロピルアミン塩	55.2
硫酸ナトリウム	27.5
酢酸ナトリウム	38.8
炭酸ナトリウム	36.7
リン酸ナトリウム	56.3
亜硫酸ナトリウム	47.1
プロピオン酸ナトリウム	47.9
リン酸カリウム	62.1
四水硫酸ナトリウム	30.8
酢酸カリウム	64.2
水酸化ナトリウム	45.8
シュウ酸ナトリウム	48.3
四ナトリウムEDTA	37.1
未処理チェック	0

* 処理後4週目のセイバンセロコシ上での4つの割合（1/4、1/2、3/4及び1ポンド グリホセート/エーカー（0.28、0.56、0.84及び1.12kg/ha））の平均。

** 全噴霧液中中に0.25%エトキシ化アミン界面活性剤が存在する。

エトキシ化アミン界面活性剤（実施例5）と実施例3のものととのバイオアッセイ結果の比較により、両者が界面活性剤に大いに依っていることが示された。

実施例4

界面活性剤を用いないWSP処方物

処方物組成

成分	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
グリホセート (11.9%)	78.41	14.41	71.37	71.39	61.17	62.77	65.11	62.51	62.21	51.47	72.71	81.10
WSP Q-131			1.10									
A. 硫酸ナトリウム	31.53	31.53										
B. 酢酸ナトリウム						31.23						
C. プロピオン酸ナトリウム					31.13							
D. リン酸ナトリウム							41.13					
E. 炭酸ナトリウム												
F. 四水硫酸ナトリウム・H ₂ O												
G. 炭酸ナトリウム												
H. 亜硫酸ナトリウム												
I. リン酸カリウム							14.13		31.12	24.53		
J. 水酸化ナトリウム (11%)				21.10								
K. シュウ酸ナトリウム												
L. 四ナトリウムEDTA												
グリホセート (11.9%)	78.41	14.41	71.37	71.39	61.17	62.77	65.11	62.51	62.21	51.47	72.71	81.10

表 例 6

WITCONATS AOS 界面活性剤を用いた WSP 農薬剤の組成

成分	割合 (%)	
	SIGMA	MGIII
グリホサートのイソプロピルアミン塩	49.3	42.8
塩化ナトリウム	36.1	40.6
リン酸ナトリウム	41.7	31.7
リン酸カリウム	30.0	45.6
リン酸ナトリウム	28.3	23.3
水酸化ナトリウム	41.3	50.0
シメチジン	54.5	36.6
四ナトリウム EDTA	47.2	0
米ぬか	0	0

* セイパンモロコシにおける 8 つの比率 (1/4, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 1/6, 1/7, 1/8) の平均、並びにアミノ酸における 8 つの比率 (1/2, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6) の平均。

** 安生セイパンモロコシ。

*** アミノ酸。

**** シュウ酸ナトリウム及びリン酸ナトリウム EDTA を含有する農薬剤はセイパンモロコシに対して最も適当であり、一方シュウ酸ナトリウム及びリン酸ナトリウムを含有するものはアミノ酸に対して適当である。したがって、農薬剤を指示農薬剤は、農薬剤に依り、農薬剤 (表 例 6, 8 及び 10) からでは界面活性剤に依っている。

表 例 7

グリホサート WSP 処方物を調製し、グリホサートに対して農薬剤の比率の異なる界面活性剤を用いて水溶液であることを示した。

濃度 (%)	グリホサート (%)	異なる界面活性剤を用いた WSP		グリホサート/界面活性剤 (%)
		グリホサート (%)	界面活性剤 (%)	
1.	14.35	オルトアミンナトリウム	14.35	1:1
2.	21.55	リン酸ナトリウム	14.35	1:2
3.	28.75	リン酸ナトリウム	14.35	1:3
4.	35.95	リン酸ナトリウム	14.35	1:4
5.	43.15	リン酸ナトリウム	14.35	1:5
6.	50.35	リン酸ナトリウム	14.35	1:6
7.	57.55	リン酸ナトリウム	14.35	1:7
8.	64.75	リン酸ナトリウム	14.35	1:8
9.	71.95	リン酸ナトリウム	14.35	1:9
10.	79.15	リン酸ナトリウム	14.35	1:10
11.	86.35	リン酸ナトリウム	14.35	1:11
12.	93.55	リン酸ナトリウム	14.35	1:12
13.	100.75	リン酸ナトリウム	14.35	1:13

全成分は表 例 6 に依り、グリホサート/米ぬか、調製しない限り 1:10 である。

* 界面活性剤の組成は表 例 6 に依り、グリホサート/米ぬか、調製しない限り 1:10 である。

** 表 例 6 に依り、グリホサート/米ぬか、調製しない限り 1:10 である。

*** 表 例 6 に依り、グリホサート/米ぬか、調製しない限り 1:10 である。

**** 表 例 6 に依り、グリホサート/米ぬか、調製しない限り 1:10 である。

農薬剤、例えばピクロラム (4-アミノ-3, 5, 6-トリクロロピリジン-2-カルボン酸)、リカムバ (3, 6-ジクロロ-4-アミノ-2, 4-D (2, 4-ジクロロフェノキシ)-酢酸)、ピラファス、MCPA (4-クロロ-2-トリクロロピリジン-2-カルボン酸) は、それらがグリホサートと調製した農薬剤によっても可溶性化されるため、グリホサートとの WSP パッケージミックスに特に適している。任意に、農薬剤の水溶性はグリホサート WSP 処方物と配合し得る。

調製されたパッケージミックス WSP の組成物は表 例 8 に見出される。ストレートのパッケージミックス、並びに農薬剤アンモニウムをも含有し、リカムバ (3, 6-ジクロロ-4-アミノ-2, 4-D (2, 4-ジクロロフェノキシ)-酢酸) 及びピクロラム (4-アミノ-3, 5, 6-トリクロロピリジン-2-カルボン酸) を含有する普通のタンク混合割合は表 例 9 に見出される。消毒剤及び抗ドリフト剤も含まれる。成分の割合は、十分な農薬剤が存在する限りは大いに変動し得る。

表 例 8

グリホサート WSP パッケージミックス

濃度 (%)	グリホサート (%)	界面活性剤 (%)	グリホサート/界面活性剤 (%)
1.	14.35	オルトアミンナトリウム	1:1
2.	21.55	リン酸ナトリウム	1:2
3.	28.75	リン酸ナトリウム	1:3
4.	35.95	リン酸ナトリウム	1:4
5.	43.15	リン酸ナトリウム	1:5
6.	50.35	リン酸ナトリウム	1:6
7.	57.55	リン酸ナトリウム	1:7
8.	64.75	リン酸ナトリウム	1:8
9.	71.95	リン酸ナトリウム	1:9
10.	79.15	リン酸ナトリウム	1:10
11.	86.35	リン酸ナトリウム	1:11
12.	93.55	リン酸ナトリウム	1:12
13.	100.75	リン酸ナトリウム	1:13

* WITCONATS AOS は表 例 6 に依り、グリホサート/米ぬか、調製しない限り 1:10 である。

** 表 例 6 に依り、グリホサート/米ぬか、調製しない限り 1:10 である。

*** 表 例 6 に依り、グリホサート/米ぬか、調製しない限り 1:10 である。

**** 表 例 6 に依り、グリホサート/米ぬか、調製しない限り 1:10 である。

実験例 9

市販の水性ラウンドアップ処方物より優れたグリホセート WSP 処方物の重要な利点は、前記に列挙した実例を含めた固体添加剤を混和する能力である。水不溶性液体添加剤は、少量で又はキャリアーに吸着させて用いてもよい。実験例 8 はさらに種々の感受容体を含有する WSP と組み合わせた添加剤の多数の例を示す。

実験例 9
添加剤含有グリホセート WSP

添加剤 (%)	感受容体 (%)	%グリホセート (11.4%)	界面活性剤 (%)
硫酸アンモニウム, 11.11	酢酸ナトリウム	1.85	11.95
"	炭酸ナトリウム	1.85	11.95
"	チオ硫酸ナトリウム, 5H ₂ O	1.31	11.95
"	重硫酸ナトリウム	0.95	11.95
"	リン酸三ナトリウム	1.54	11.95
"	重硫酸ナトリウム	1.02	11.95
"	リン酸三ナトリウム	0.22	11.95
"	硫酸ナトリウム 4H ₂ O	1.12	11.95
"	水酸化ナトリウム (70%)	1.12	11.95
硫酸アンモニウム 11.03	"	1.85	11.95
シュウ酸・H ₂ O 11.04	リン酸三ナトリウム	11.15	11.95

* H, S 臭は、生成されたチオ硫酸の分解を示す。

** 処方物は 1.5% HT-111 剤液を含有する。

*** 乾燥して 10% 固形物を生成する。

グリホセート WSP と水不溶性補除草剤の組み合わせは、微細粉末化補除草剤又は WDG 処方物のような補除草剤を用いて達成し得る。補除草剤は液体又は WDG のような固体であって、その例としては、アラクロール、アトラジン、MON 097、デュアル、ゴール、ホイップ、活性剤等が挙げられる。固体活性剤、例えばオウスト、グリーン、ジクロン、シマジン、アトラジン、ウリー、クラッシュック等は、微細粉末として WSP に導入し得る。分散剤は後者処方物中で有益である

グリホセート/アラクロール処方物は、水酸化ナトリウム及び Wilconate AOK 又は Sollogon HR を高濃にしてアラクロール水分散性顆粒 (57%) をグリホセート WSP と配合することにより調製した。処方物を以下に示す：

成分	A	B
グリホセート (55.0%)	11.19	51.21
水酸化ナトリウム (75%)	16.19	16.01
Wilconate AOK (88%)	11.04	-----
Sollogon HR (75%)	-----	12.11

以下の配合物を調製し、40 ml の水に加えて、攪拌し、小瓶の 50 ml のネスラー試験管に注ぎ入れて、10 回逆さにして、以下の結果を得た：

サンプル	初期状態	1 Hr	24 Hr	分散
D. 1.55 g A	出 量	微量沈殿	4mm 沈殿	2 回逆さにする必要がある
2.00 g WDG	"	2mm 沈殿	"	15 回逆さにする必要がある
E. 1.63 g B	"	"	"	"
3.00 g WDG	"	"	"	"
F. 3.00 WDG	沈殿の塊状物	9mm の粗い沈殿	"	15 回逆にしても層分離なし

Morwet B (15%) ナトリウム・ブチルナフタレンスルホネート
 Morwet DB (15%) ナトリウム・ブチルナフタレンスルホネート
 Morwet EP (14%) アルキルナフタレンスルホネートとスルホニ化カルベンジレートの混合物
 Morwet IP (15%) ナトリウム・ジブチルナフタレンスルホネート
 Morwet M (16%) ナトリウムモノ及びジメチルナフタレンスルホネート
 Selloren HR (15%) ナトリウム・ジブチルナフタレンスルホネート
 Witconate KAS-II (16%) -Witico EXP 100-II C, カリウム・ジメチルナフタレンスルホネート
 ナトリウム・ジメチルナフタレンスルホネート (16%) -対応するIPA塩 (Witico EXP 100-II) から調製
 カリウム・テトラジメチルナフタレンスルホネート (16%) -対応するIPA塩 (Witico EXP 100-II) から調製
 ナトリウム・テトラジメチルナフタレンスルホネート (16%) -対応するIPA塩 (Witico EXP 100-II) から調製
 Witconate NAS-II (16%) -Witico EXP 100-II D (ナトリウム・テトラジメチルナフタレンスルホネートとの混合物)
 Witconate KOAS-II (16%) -Witico EXP 100-II A, カリウム・ジメチルアルファオレフィン
 Witconate AOS-II (16%) -Witico EXP 100-II B, ナトリウム・ジメチルアルファオレフィン
 Witconate KOAS-II-I (16%) -Witico EXP 100-II B, カリウム・テトラジメチルナフタレンスルホネート
 Witconate AOK (16%) -ナトリウム・テトラジメチルナフタレンスルホネートとアルファオレフィンの混合物
 Witconate AOSのフライ形態)
 Aerogl OTB (10%) -Naジオクチルナフタレンスルホネート・ノドニル系界面活性剤
 Isopon T-11 (11%) -ナトリウム・N-メチル-N'-オレイルナフタレート

界面活性剤処理**	シュウ酸ナトリウム0.01	水酸化ナトリウム0.01
Witconate AOK	61.7	24.4
Morwet B	35.0	13.3
Morwet DB	50.0	22.8
Morwet EFW	11.7	7.8
Morwet IP	43.7	21.1
Morwet M	16.1	15.6
Sellogen HR	42.2	13.3
Witco KAS-10	49.7	22.2
Witco C ₁₄ SO ₃ K	43.0	7.8
Witco C ₁₄ SO ₃ Na	22.8	12.2
Witco KAOS-10	49.4	27.2
Witco KAOS-12	40.0	47.8
Witco KAOS 14-16	57.8	27.2
未処理チェック	0	0

*** 酸受容体としての水酸化ナトリウムを基準にした処方物に対する区画%。

成分	A	B
グリホセート (10.5%)	10.12	15.47
シュウ酸ナトリウム	10.25	-----
水酸化ナトリウム (16%)	-----	11.11
	100.00	100.00
含まれるグリホセート%	70.00	75.43

所置重量の主パッチ及び界面活性剤を加えて2:1のN-ヘスノメチルグリシン界面活性剤比とすることにより、図4の界面活性剤の有効性を比較するバイオアッセイのための噴霧液を調製した。バイオアッセイ結果を実施例12に示す。

グリホセートWSP処方物を野外試験するために異国溶性剤としてWitconate AOK及びSeligogen HRを用いた。10か所の場所での無作為完全ブロック計画を用いて3回取り換えた10×25フィート(3.05×7.62メートル)の野外試験プロットは、数週間前のグリホセート濃度の10ガロン/エーカー(94リットル/ヘクタール)のWSPの水性溶液を適用するために設置したトラクター-取付噴霧器を用いて噴霧された。

野外試験した処方物の成分を以下に示す：

コード番号	農薬名	原薬名	試験方法	試験結果
245	シュウ酸ナトリウム	Witconate AOK	---	---
246	"	Sellogen HR	---	---
247	水酸化ナトリウム	Witconate AOK	---	---
248	"	Sellogen HR	---	---
249	"	Witconate AOK	---	硫酸アンモニウム
250	"	"	2, 4-D	---
251	"	"	"	硫酸アンモニウム
252	"	"	Dicamba	---
253	"	"	"	硫酸アンモニウム
312	"	Witconate AOS-12	---	---

野外試験データの要約を実施例 15 及び 16 に示す。

Witconate AOS 及びシュウ酸ナトリウムを基剤とした WSP は市販の寄せ集め品 (Roundup) と等価である。水酸化ナトリウム/Witconate AOK/硫酸アンモニウム WSP は、寄せ集め品/硫酸アンモニウムタンクミックスと等価である。グリホセート/2, 4-D WSP は Landmaster より活性が低く、一方両処方物が硫酸アンモニウムを含有する場合にはそれらは等価であった。同様の結果が、ジカムバ系を用いて得られた。

実施例 11

野外試験処方物の組成物を以下に示す：

コード番号	成分	%	重量/グラム
245	グリホセート (15.1%)	51.79	1420.5
	シュウ酸ナトリウム	20.64	568.2
	Witconate AOK (11%)	27.57	756.0
246	グリホセート (15.1%)	49.08	1420.6
	シュウ酸ナトリウム	19.56	568.2
	Sellogen HR (11%)	31.36	907.4
247	グリホセート (15.1%)	54.19	1420.5
	水酸化ナトリウム (11%)	16.79	444.7
	Witconate AOK (11%)	28.84	756.0
248	グリホセート (15.1%)	51.23	1420.5
	水酸化ナトリウム (11%)	16.04	444.7
	Sellogen HR (11%)	32.73	907.4
249	グリホセート (15.1%)	16.36	1420.5
	水酸化ナトリウム (11%)	5.12	444.7
	Witconate AOK (11%)	8.71	756.0
	硫酸アンモニウム	69.81	6059.8
250	グリホセート (15.1%)	18.47	1420.5
	2, 4-D (11%)	32.43	2494.0
	Witconate AOK (11%)	34.95	2688.0
	水酸化ナトリウム (11%)	14.15	1088.0
251	グリホセート (15.1%)	10.33	1420.5
	2, 4-D acid (11%)	18.14	2494.0
	Witconate AOK (11%)	19.55	2688.0
	水酸化ナトリウム (11%)	7.91	1088.0
	硫酸アンモニウム	44.07	6059.8
252	グリホセート (15.1%)	23.85	1420.5
	Dicamba (11%)	18.54	1104.1
	Witconate AOK (11%)	45.18	2691.3
	水酸化ナトリウム (11%)	12.43	740.4
253	グリホセート (15.1%)	11.82	1420.5
	Dicamba (11%)	9.19	1104.1
	Witconate AOK (11%)	22.40	2691.3
	水酸化ナトリウム (11%)	6.16	740.4
	硫酸アンモニウム	50.43	6059.8
312	グリホセート (15.1%)	54.19	143.74
	水酸化ナトリウム (11%)	16.97	45.01
	Witconate AOS-11 (11%)	28.84	78.50

実施例 15

グリホセート水溶性形剤 (WSP) 処方物に関する野外試験結果

処 理	対 照 (%) *	
	草 本	広 葉
市販寄せ集め品 (比較として)	74	61
グリホセート/Sellogen Sellogen/シュウ酸ナトリウム WSP	71	59
グリホセート/AOK/ シュウ酸ナトリウム WSP	79	66
グリホセート/ Sellogen/NaOH WSP	58	43
グリホセート/ AOK/NaOH WSP	69	58
寄せ集め/AS ¹¹ (比較として)	82	75
グリホセート/ AOK/NaOH/AS WSP	82	77

* 多数の場所でのプロットの平均。

** 硫酸アンモニウムを寄せ集め品 (Roundup) のタンクミックスに加えた。

実施例16

パッケージミックスWSP処方物に関する野外試験データ

処 方	対 照 (%) :	
	草 本	広 葉
LANDMASTER [®]	81	86
グリホセート/2, 4-D WSP	76	75
LANDMASTER/AS	84	89
グリホセート/2, 4-D/AS/WSP	84	90
MON-8778 [®]	82	73
グリホセート/DICAMBA WSP	73	58
MON 8778/AS	84	79
グリホセート/DICAMBA/AS WSP	83	79

* 多数の場所でのプロットの平均。

** グリホセート及び2, 4-Dの市販の水溶性塩。

*** 水性ラウンドアップ除草剤/ジカムバタンクミックス。

処理加工した。このローラー圧縮機は約4000ポンド/平方インチ(27, 6×10³キロパスカル)の圧力を用いた。このChilisonatorから得られたウエファーを次に、Straub 48粉砕機(穀物用ミルに似ているが、フィルターが好ましい)を用いて約12メッシュ又はそれ未満に粉砕した。Straub粉砕機に送り込まれた粉末をふるい分けし、Chilisonatorに再循環させた。所望量の顆粒が生成されるまで、Chilisonator及びStraub粉砕機を用いた処理を繰り返した。

今説明した工程で調製された粉末をホッパーに送り込み、次に定量供給系を用いてダイ/パンチ/成形配列に送り込んでタブレットを製造した。パンチとダイに圧力をかけて、タブレットを製造した。圧力を取り除いてタブレットを取り出した。タブレットは重量約4, 6グラム±0, 2グラムであった。タブレットは直径約0, 75インチ(1, 91cm)、高さ約0, 5インチ(1, 27cm)であった。この方法を用いて、異なる重量及び形状のタブレットを製造することもできる。

実施例17

以下の処方にしたがって、プレミックス粉末処方物を調製した:

成 分:	重量 (g)	重量%
グリホセート酸 (F54型) 96.1% w/w	6200.0	62.0%
重硫酸ナトリウム	3300.0	33.0%
重硫酸ナトリウム	40.0	0.4%
10% 潤滑剤	10	0.1%
PEG 3350	400.0	4.0%
Carbowax 1550		
計	10000.0	100.0%

グリホセート酸は実質的に水反応であった。これは、本発明の処方物に水が添加されない場合には、グリホセートがグリホセート酸として植物に適用されることを意味する。水が加えられると、グリホセートは重硫酸と反応して、グリホセート塩が生成されると考えられる。

先ずプレミックス粉末をChilisonatorと呼ばれるローラー圧縮機を用いてウエファー形状に圧縮することにより、このプレミックス粉末を水溶性顆粒(WSC)に

実施例18

グリホセート酸原体(48% w/w)、Dodigen 4022として公知のプロピキシル化第四アンモニウム界面活性剤(15% w/w)、97%及び硫酸アンモニウム(30% w/w)を、均質ドウが得られるまで、逆流型ミキシング機械で混合する。次に硫酸ナトリウム(12% w/w)をドウに加え、これを迅速に均質化して、押出機により直ちにペレット化し、その炭化炭床乾燥機で乾燥させる。押出工程後に得られた押出顆粒の最終組成物は、1% w/wの水を含有する。

押出顆粒を、水を満たした噴霧タンクに入れる。次に硫酸ナトリウムでグリホセートを中和し、溶液中にCO₂を放出させて泡起すると、押出顆粒は外部圧力なくとも1分未満で溶解する。比較のために、^{塩化}塩性を有さない同様の顆粒を外部圧力しないと実際に溶解せず、攪拌下では溶解に2~4分を要し、実際に要する時間は噴霧タンク中の乱流に依っている。

これらのグリホセートWSP処方物の重要な利点は、固体添加剤を混和する能力である。最も重要な固体添加剤の1つは、圧力の所望のレベルでWSPに含有され得る硫酸アンモニウム

である。硫酸アンモニウムは、実施例 15 及び 16 に示したように、生物学的活性の増大に寄与する。硫酸アンモニウムは水性グリホセート／界面活性剤処方物中では低度で相溶性であるに過ぎない。硫酸アンモニウムはさらに、実施例 16 に示すように水溶性塩を生成する緩衝薬剤とのグリホセート WSP パッケージミックス中の有効な固体添加剤である。

本発明の WSP 又は WSG 生成物の粒子サイズは、噴霧による適用前に生成物が完全に溶解する限り変化し得る。グリホセート WSP の好ましい製造方法は、慣用的装置を用いて個々の成分を粉砕し、リボン又は V- 混合機のような装置を用いて配合するか又は配合成分を粉砕することを包含する。多数の界面活性剤及びいくつかの酸受容体は非常に吸湿性であるため、全操作は、好ましくは密閉装置中で実施し、ポリエチレン又はポリエチレン縮合紙袋等のような防水性パッケージングを要する。特に好ましい種類のパッケージングは、外部防水性容器又は袋に入れた水溶性袋である。

所望により、本発明の粉末化物質を実施例 17 でさらに例証するように種々の手段により圧縮し、次いで粉砕してふるいにかけて、粒状物質を生成し得る。気体発生成分を混入してさら

に迅速に崩壊させて粒状物質の崩壊を作る。

所望により、重碳酸カリウム、炭酸ナトリウム又はカリウム、その混合物等、あるいはアルカリ土類金属の炭酸塩又は重炭酸塩、その混合物等のような別の炭酸塩を用いてもよい。

所望により、重硫酸カリウム又はアルカリ土類金属の重硫酸塩のような別の重炭酸塩を用いてもよい。

種々の分子量の PEG、ステアリン酸メチル又はステアリン酸マグネシウム、その混合物等を含めた別の脂剤を用いてもよい。Anti Foam[®] 30 IND のような別の消泡剤を用いてもよい。

所望により PVP のような結合剤を用い得るが、このような使用は任意である。

WSG 処方物中に少ないパーセンテージの炭酸塩ベースの酸受容体（重炭酸ナトリウム／炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、その混合物等）を用いると、顆粒を破裂させて液状となる割合を増大する二酸化炭素を水の存在下で発生させる。

本発明の WSP 又は WSG 生成物は各成分の比率に関連して大きく変化し得る。界面活性剤を用いる場合は、約 4 : 1 ~ 約 1 : 2 のグリホセート／界面活性剤比が好ましい範囲である；

1 : 0 を含む他の比は、界面活性剤の存在が必要でないか又は望ましくない場合に用い得る。グリホセート対酸受容体の比率は、表 1 に示した受容体の有効当量重量に依っている。グリホセートの溶解を提供するには、1 モルのグリホセートに対して 1 有効当量の酸受容体が必要である。市販のグリホセートにおける酸性副産物はわずかな余分を要するため、通常、2 ~ 5 % 余分の酸受容体を用いる。グリホセートは 25 °C で約 1.0 重量 % の程度まで水に可溶性であるため、WSP 又は WSG の使用に依り、即ち噴霧に用いる水の容量に依って、理論量未満の有効当量の酸受容体で十分である。WSP 及び WSG 処方物は一般に、圧力及び／又は温度変動による有害な影響を受けない。前記のように、いくつかの成分、特に界面活性剤の吸湿性のために、水分はドライグリホセート処方物の製造加工及び貯蔵における主要関心事である。

雑草を枯死又は制御するためにドライグリホセート含有処方物を用いて本方法を実施する場合、最良の方法は、除草剤の有効量の 1 つにより枯死又は制御すべき植物の場所に適用することを包含する。過剰の量が降りた植物に適用する場合に

は水の添加は必要ない（が、添加することを推奨する）。本発明の生成物の適用は、植物が除草剤の有効量の N-オキシメチルグリシンと接触するように行う。

多数の酸受容体が本発明では使用可能であるが、しかしシュウ酸ナトリウム及び重炭酸ナトリウムが好ましく、重炭酸ナトリウムが最も好ましい。

多数の固体界面活性剤をグリホセート WSP 又は WSG に用い得るが、しかしナトリウムテトラデシル／ヘキサデシルアルファオレフィンサルフェート (Wilco[®] AOK) が好ましい。低界面活性剤含量、即ち約 2 ~ 5 % 含量の処方物では、グリホセート活性に及ぼす高増強作用により、液体エトキシ化脂肪アミン界面活性剤が好ましい。プロモキシル化脂肪アンモニウム界面活性剤を用いる場合、15 重量 % まで使用できる。

要約すると、一般の水性処方物より優れたドライグリホセートベースの処方物の利点としては、高活性物（グリホセート）含量、固体又は水不溶性液体添加剤との相溶性、粉束又は水溶性顆粒のような固体及び液体水不溶性緩衝薬剤との相溶性、低コストパッケージの使用、及び最終市販製品の配合前にグリホ

セートを製造する必要性がないことが挙げられる。

本発明を特定の態様に関して説明してきたが、その詳細は限定されるものではなく、種々の等価物、変更及び修正は、本発明の精神及び範囲を逸脱しない限りにおいて行われることは明らかである。このような等価の態様は本発明の範囲内に含まれるものと理解される。

国際調査報告

PCT/US 92/00274

1. CLASSIFICATION BY SUBJECT MATTER (in several classifications under each heading)		
Address to International Patent Office (IPO) or to local National Office (NPO) and IPC		
Int.Cl. 5 A01M57/20; //(A01M57/20, 25/14, 25/12)		
2. PRIOR ART		
Classification System		
Classification Symbols		
Int.Cl. 5	A01M	
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Character of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to Claim No.
X	WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 8736, 1 August 1987 Dermograph Publications Ltd., London, GB; AN 87-253854 6 JP.A.62 175 408 (ISHIKAWA SANEYO KALISHA) see abstract	1-32
X	WO.A.9 007 275 (NORMANTO COMPANY) 12 July 1990 see abstract 8, 16-23 see claims	1, 25, 26
X	EP.A.0 348 441 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 28 March 1990 see page 9, lines 40 see page 16, lines 24 - line 27 see claims 3-10	1-32
<p>* Symbols designated by most documents: 1</p> <p>"A" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"B" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"C" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"D" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"E" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"F" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"G" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"H" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"I" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"J" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"K" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"L" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"M" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"N" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"O" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"P" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"Q" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"R" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"S" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"T" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"U" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"V" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"W" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"X" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"Y" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p> <p>"Z" Document defining the general state of the art which is not considered to be a prior art reference</p>		
4. CERTIFICATION		
Date of the present International Search Report		Date of the present International Search Report
19 MAY 1992		29 DE 92
International Searching Authority		Signature of Authorised Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		DALIAFOUKI A.

International Application No. PCT/US 92/00274		
5. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND PAGE)		
Category	Character of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to Claim No.
X	EP.A.0 387 165 (NORME-POULENC AGROCHIMIE) 12 September 1990 see page 5; examples 4, 5	1-32

国際調査報告

US 9200274
SA 57070

This search was the present search conducted in the present document that is the above-mentioned international search report. The numbers are as contained in the European Patent Office (EPO) file as the European Patent Office is in no way liable for those publications which are merely given for the purpose of information 19/05/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family number(s)	Publication date
WO-A-9007275	12-07-90	AU-A-4833390	01-08-90
		CA-A-2006818	30-05-90
		EP-A-0378985	25-07-90
		EP-A-0452366	23-10-91
EP-A-0360441	28-03-90	AU-A-4193689	02-04-90
		EP-A-0432200	19-08-91
		JP-T-4900515	30-01-92
		WO-A-9002466	22-03-90
EP-A-0387165	12-09-90	FR-A-2644036	14-09-90
		AU-A-5078990	29-09-90
		CA-A-2011531	07-09-90
		JP-A-2289505	29-11-90

For more details about this search, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/92

Post Available Copy

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, N
L, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM
, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG), AU
, BB, BG, BR, CA, CS, FI, HU, JP,
KP, KR, LK, MG, MN, MW, NO, PL, R
O, RU, SD